

## SPECIFICATION

## PROCESS FOR PRODUCING ETHER COMPOUND

Technical Field

The present invention relates to a process for producing an ether compound which is useful for chemical amplification type resist compositions, synthetic intermediates of pharmaceuticals, paints, or the like; a protective agent of a hydroxyl group, which can give a compound with a hydroxyl group protected; and the like.

Background Art

Hemiacetal esters and acetals derived from an alkyl vinyl ether are useful for chemical amplification type resist compositions, synthetic intermediates of pharmaceuticals, paints, or the like, because leaving of a group derived from the alkyl vinyl ether by heat, an acid catalyst or the like easily occurs. For example, use of hemiacetal esters and acetals, which are derived from an alkyl vinyl ether, in a chemical amplification type resist composition has been known (Japanese Published Unexamined Patent Application No. 2000-298344 and the like). Hemiacetal esters and acetals derived from an alkyl vinyl ether are generally produced by allowing of an alkyl vinyl ether to react with a compound having a carboxyl group or the like in the presence of an acid catalyst or the like. However, for example, when an ethyl vinyl ether or the like is allowed to react with a compound having a carboxyl group or the like, there has been a problem that a byproduct such as

a polymer of the ethyl vinyl ether or the like is produced. In addition, when a polymer comprising a carboxyl group, which has been subjected to hemiacetal esterification using an ethyl vinyl ether, is used in a chemical amplification type resist composition, stability of the hemiacetal ester is inferior in a prebaking step conducted for the purpose of removing an organic solvent used upon spin coating of the polymer on a silicon wafer, or during storage for a long period of time. Thus, the polymer was also unsatisfactory for practical use.

Further, synthesis of a hemiacetal ester was studied in Journal of Adhesion Society of Japan, vol. 34, p. 246 (1998), in which a reaction between a straight chain alkyl vinyl ether and a compound having a carboxyl group was performed in the presence of various kinds of acids. However, in the presence of an acid other than phosphoric acid (hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid), the result was that the yield was low and a large number of polymers, which are byproducts, derived from the alkyl vinyl ether was produced.

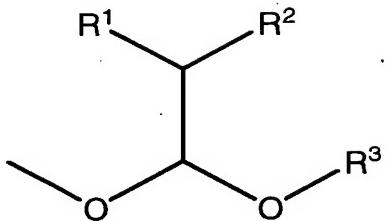
#### Disclosure of the Invention

An object of the present invention is to provide a process for producing an ether compound, which is useful for chemical amplification type resist compositions, synthetic intermediates of pharmaceuticals, paints, or the like, with less side reaction and in a high yield; a protective agent of a hydroxyl group, which can give a compound with a hydroxyl group protected that is excellent in thermostability; or the like.

The present invention provides the following [1] to [9].

- [1] A process for producing an ether compound having a group

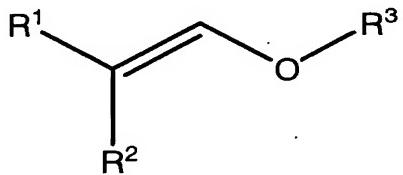
represented by the general formula (II)



(II)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, and represent substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted aryl or substituted or unsubstituted aralkyl, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> form cycloalkyl together with an adjacent carbon atom,

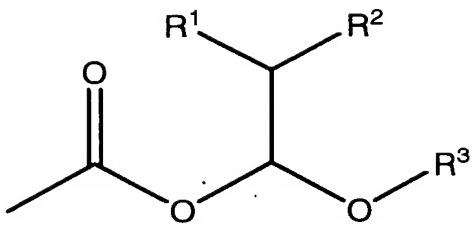
which comprises allowing a compound having a hydroxyl group (including a carboxyl group, the same also applies hereinafter) to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

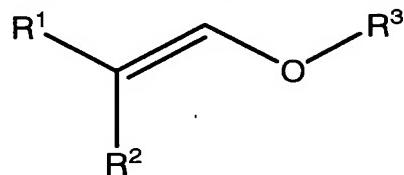
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

[2] A process for producing an ether compound having a group represented by the general formula (IIa)



(IIa)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, which comprises allowing a compound having a carboxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)

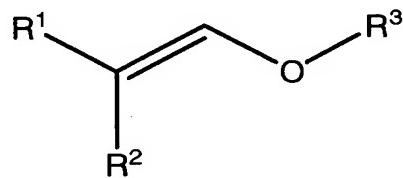


(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

[3] The process for producing according to the above [1] or [2] wherein the reaction is conducted in the presence of an acid catalyst.

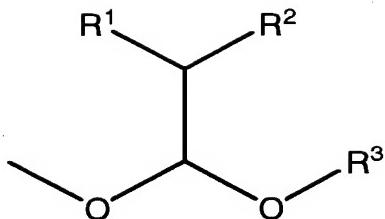
[4] A process for protecting a hydroxyl group which comprises allowing a compound having a hydroxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, to lead to an ether compound having a group represented by the

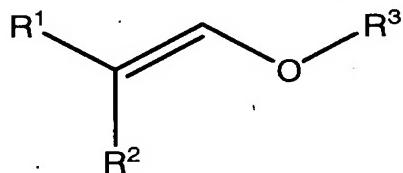
general formula (II)



(II)

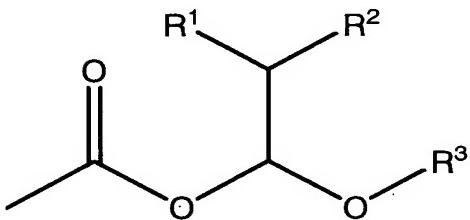
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

[5] A process for protecting a carboxyl group which comprises allowing a compound having a carboxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

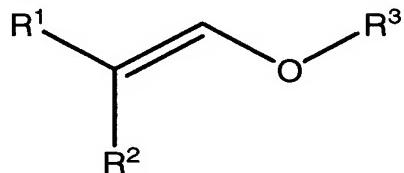
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, to lead an ether compound having a group represented by the general formula (IIa)



(IIa)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

[6] A protective agent of a hydroxyl group comprising an alkenyl ether represented by the general formula (I)

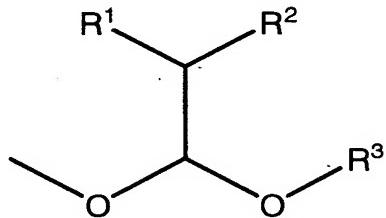


(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

Hereinafter, the alkenyl ether represented by the general formula (I) may also be referred to as compound (I). Further, the compound having a group represented by the general formula (II) may also be referred to as compound (II).

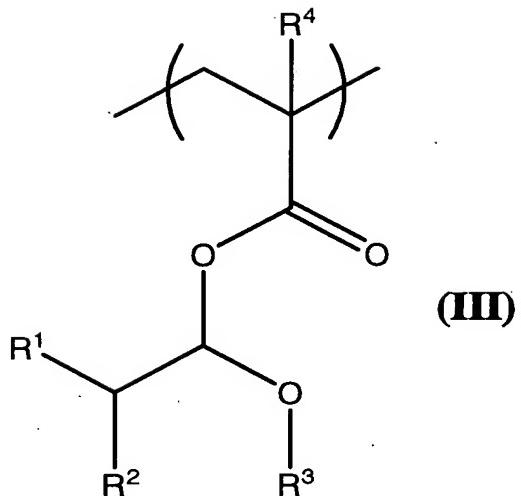
[7] A chemical amplification type resist composition comprising an ether compound having a group represented by the general formula (II)



(II)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, and a photo acid generating agent.

[8] The chemical amplification type resist composition according to the above [7] wherein the ether compound having a group represented by the general formula (II) is a vinyl polymer having a structural unit represented by the general formula (III)



wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, and R<sup>4</sup> represents a hydrogen atom or lower alkyl.

[9] The chemical amplification type resist composition according to the above [8] wherein number average molecular weight of the vinyl polymer having a structural unit represented by the general formula (III) is 1000 to 100000.

Hereinafter, the alkenyl ether represented by the general formula (I) may also be referred to as compound (I), whilst the ether compound having a group represented by the general formula (II) may also be referred to as compound (II).

In the definition of each group in the general formulae, the alkyl represents for example, straight chain or branched alkyl having 1 to 18 carbon atom(s), and specific examples thereof include methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, octadecyl and the like. Among them, alkyl having 1 to 6 carbon atom(s) is preferred, and alkyl having 1 to 3 carbon atom(s) is more preferred.

The lower alkyl represents for example, straight chain or branched

alkyl having 1 to 6 carbon atom(s), and specific examples thereof include methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl and the like.

Examples of the cycloalkyl formed by R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together with an adjacent carbon atom include e.g., cycloalkyl having 3 to 8 carbon atoms, and specific examples thereof include cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl and the like.

Examples of the aryl include e.g., phenyl, naphthyl and the like.

Examples of the aralkyl include e.g., aralkyl having 7 to 15 carbon atoms, and specific examples thereof include benzyl, phenethyl, naphthylmethyl, naphthylethyl and the like.

Examples of the substituent of the alkyl include e.g., alkoxy, alkanoyl, cyano, nitro, halogen, alkoxycarbonyl and the like.

The alkyl moiety of the alkoxy and alkoxycarbonyl includes similar ones exemplified for the alkyl as described above.

Examples of the alkanoyl include e.g., straight chain or branched alkanoyl having 1 to 7 carbon atom(s), and specific examples thereof include formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, valeryl, isovaleryl, pivaloyl, hexanoyl, heptanoyl and the like.

Examples of the halogen include each atom of fluorine, chlorine, bromine and iodine.

Examples of the substituent of the aryl and aralkyl include e.g., alkyl, alkoxy, alkanoyl, cyano, nitro, halogen, alkoxycarbonyl and the like.

Examples of the alkyl, alkoxy, alkanoyl, halogen and alkoxycarbonyl include similar ones as described above, respectively.

(1) Regarding Process for Producing Compound (II):

In this application, examples of the compound having a hydroxyl group include e.g., alcohols, phenols, compounds having a carboxyl group, and the like. Among them, compounds having a carboxyl group are preferred.

In the compound (I), it is preferred that all of the R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are alkyl.

| Specific example of the compound (I) include e.g., |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1-methoxy-2-methylpropene,                         | 1-ethoxy-2-methylpropene,           |
| 1-propoxy-2-methylpropene,                         | 1-isopropoxy-2-methylpropene,       |
| 1-butoxy-2-methylpropene,                          | 1-isobutoxy-2-propene,              |
| 1-(tert-butoxy)-2-methylpropene;                   | 1-pentyloxy-2-methylpropene,        |
| 1-isopentyloxy-2-methylpropene,                    | 1-neopentyloxy-2-methylpropene,     |
| 1-(tert-pentyloxy)-2-methylpropene,                | 1-hexyloxy-2-methylpropene,         |
| 1-isohexyloxy-2-methylpropene,                     | 1-(2-ethylhexyl)-2-methylpropene,   |
| 1-heptyloxy-2-methylpropene,                       | 1-octyloxy-2-methylpropene,         |
| 1-nonyloxy-2-methylpropene,                        | 1-decanyloxy-2-methylpropene,       |
| 1-dodecanyloxy-2-methylpropene,                    | 1-octadecanyloxy-2-methylpropene,   |
| 1-methoxy-2-methyl-1-butene,                       | 1-ethoxy-2-methyl-1-butene,         |
| 1-propoxy-2-methyl-1-butene,                       | 1-isopropoxy-2-methyl-1-butene,     |
| 1-butoxy-2-methyl-1-butene,                        | 1-isobutoxy-2-methyl-1-butene,      |
| 1-(tert-butoxy)-2-methyl-1-butene,                 | 1-pentyloxy-2-methyl-1-butene,      |
| 1-isopentyloxy-2-methyl-1-butene,                  | 1-neopentyloxy-2-methyl-1-butene,   |
| 1-(tert-pentyloxy)-2-methyl-1-butene,              | 1-hexyloxy-2-methyl-1-butene,       |
| 1-isohexyloxy-2-methyl-1-butene,                   | 1-(2-ethylhexyl)-2-methyl-1-butene, |
| 1-heptyloxy-2-methyl-1-butene,                     | 1-octyloxy-2-methyl-1-butene,       |

1-nonyloxy-2-methyl-1-butene,                    1-decanyoxy-2-methyl-1-butene,  
1-dodecanyoxy-2-methyl-1-butene,                1-octadecanyloxy-2-methyl-1-butene,  
1-methoxy-2-ethyl-1-butene,                      1-ethoxy-2-ethyl-1-butene,  
1-propoxy-2-ethyl-1-butene,                      1-isopropoxy-2-ethyl-1-butene,  
1-butoxy-2-ethyl-1-butene,                      1-isobutoxy-2-ethyl-1-butene,  
1-(tert-butoxy)-2-ethyl-1-butene,                1-pentyloxy-2-ethyl-1-butene,  
1-isopentyloxy-2-ethyl-1-butene,                 1-neopentyloxy-2-ethyl-1-butene,  
1-(tert-pentyloxy)-2-ethyl-1-butene,            1-hexyloxy-2-ethyl-1-butene,  
1-isohexyloxy-2-ethyl-1-butene,                  1-(2-ethylhexyl)-2-ethyl-1-butene,  
1-heptyloxy-2-ethyl-1-butene,                    1-octyloxy-2-ethyl-1-butene,  
1-nonyloxy-2-ethyl-1-butene,                    1-decanyoxy-2-ethyl-1-butene,  
1-dodecanyoxy-2-ethyl-1-butene,                1-octadecanyloxy-2-ethyl-1-butene,  
1-(2-methoxyethoxy)-2-methylpropene,            1-(2-ethoxyethoxy)-2-methylpropene,  
1-(2-butoxyethoxy)-2-methylpropene,            1-(2-methoxyethoxy)-2-methyl-1-butene,  
1-(2-ethoxyethoxy)-2-methyl-1-butene,            1-(2-butoxyethoxy)-2-methyl-1-butene,  
1-(2-methoxyethoxy)-2-ethyl-1-butene,            1-(2-ethoxyethoxy)-2-ethyl-1-butene,  
1-(2-butoxyethoxy)-2-ethyl-1-butene            and   the   like.      Among   them,  
1-propoxy-2-methylpropene is preferably used.

The compound (I) for use may be one, or two or more types.

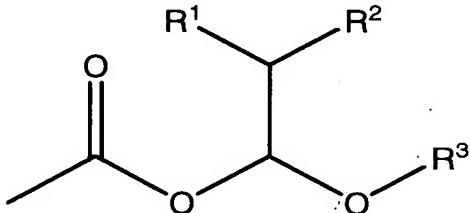
The compound having a carboxyl group may be any saturated or unsaturated compound, and examples thereof include e.g., monocarboxylic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid, propiolic acid, butyric acid, isobutyric acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octylic acid, nonanoic acid, isononanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, stearic acid, benzoic acid, cinnamic acid, 2- naphthoic acid, nicotinic acid, isonicotinic acid, linseed oil

fatty acid, tall oil fatty acid, soybean oil fatty acid and dehydrated castor oil fatty acid; multivalent carboxylic acids such as succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacylic acid, dodecane dioic acid, compounds having a decamethylene dicarboxyl group, phthalic acid, maleic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid and methylhexahydrophthalic acid; hydroxycarboxylic acids such as lactic acid, citric acid, hydroxypivalic acid, 12-hydroxystearic acid and malic acid;  $\alpha,\beta$ -unsaturated monomers comprising a carboxyl group such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, mesaconic acid, maleic acid and fumaric acid; as well as polymer compounds such as epoxy resins, alkyd resins and polyester resins comprising a carboxyl group in which the aforementioned polyvalent carboxylic acid is used as a material; vinyl copolymers comprising a carboxyl group in which the aforementioned  $\alpha,\beta$ -unsaturated monomer comprising a carboxyl group is copolymerized with other  $\alpha,\beta$ -unsaturated monomer; and the like. The  $\alpha,\beta$ -unsaturated monomer comprising a carboxyl group or vinyl copolymer comprising a carboxyl group is preferably used.

Examples of alcohol include e.g., monoalcohols such as methanol, ethanol, propanol, isopropyl alcohol, n-butanol, isobutanol, sec-butyl alcohol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol and benzyl alcohol; and polyhydric alcohols such as ethylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 2,4-diethyl-1,5-pentanediol, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, dodecanediol, neopentyl glycol, trimethylol propane, pentaerythritol, dipentaerythritol and glycerin.

Examples of phenols include low molecular weight phenol compounds such as phenol, resorcinol, hydroquinone, pyrocatechol, bisphenol A, dihydroxydiphenylmethane (bisphenol F), bisphenol S, tetrabromobisphenol A, 1,3-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-dihydroxybenzophenone, tris(4-hydroxyphenyl)methane, bis(4-hydroxyphenyl)ether, novolac phenol, novolac cresol, bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfone, bis(4-hydroxyphenyl)sulfone and hydroxystyrene; and copolymers in which any of phenol novolac resins, cresol novolac resins, and hydroxystyrene is copolymerized with other copolymerizable vinyl monomer. The copolymer in which phenol novolac resin, cresol novolac resin, or hydroxystyrene is copolymerized with other copolymerizable vinyl monomer is preferably used.

Among the processes for producing of the present invention, the process for the producing of an ether compound (hemiacetal ester) having a group represented by the general formula (IIa)



(IIa)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, by allowing a compound having a carboxyl group to a reaction with an alkenyl ether represented by the general formula (I) is preferred.

In accordance with the process for producing of the present invention, equivalence ratio (molar ratio) of the compound having a hydroxyl group and

the compound (I) is preferably 1:0.9 to 1:2, still preferably 1:0.9 to 1:1.5 and even more preferably 1:1 to 1:1.2. The reaction temperature is preferably 0 to 150°C, still preferably 0 to 100°C, and even more preferably 0 to 50°C.

In accordance with the process for producing of the present invention, it is preferred that an acid catalyst is used for the purpose of promoting the reaction. The acid catalyst is not particularly limited, and examples thereof include, inorganic acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and phosphoric acid; and organic acids such as p-toluenesulfonic acid. Among them, p-toluenesulfonic acid is preferred. The acid catalyst for use may be one, or two or more types. Although the amount of the acid catalyst to be added is not particularly limited, it is preferably used in amount of 0.0001 to 0.5 equivalent (molar ratio), more preferably 0.0001 to 0.1 equivalent on the basis of the compound having a hydroxyl group which shall be a material. In the process for producing of the present invention, the desired substance can be produced in a high yield with less side reaction even though any acid catalyst is employed.

In addition, an organic solvent may be used as needed. Examples of the organic solvent include, hydrocarbons solvents such as hexane, toluene and xylene; ethers solvents such as dioxane and tetrahydrofuran; ketones solvents such as acetone, methylethylketone and methylisobutylketone. One, or two or more kinds of the solvent may be used.

Introduction of a group derived from the compound (I) to a compound having a hydroxyl group and desorption from the compound (II) can be readily carried out, and the compound (I) can also be used as a protective agent of a hydroxyl group in organic syntheses.

(2) Regarding Step for Desorbing Group Derived from Compound (I), from Compound (II):

The group derived from the compound (I) in the compound (II) is desorbed from the compound (II) by a heat treatment or a treatment with an acid or the like. Upon the heat treatment or a treatment with an acid, an organic solvent may be used. Such an organic solvent may be similar ones as described above.

When desorption of the group derived from the compound (I) is conducted by a heat treatment, it is preferably executed at 160 to 200°C.

Further, when desorption of the group derived from the compound (I) is conducted by an acid treatment, examples of the acid for use include sulfuric acid, hydrochloric acid, p-toluenesulfonic acid and the like. Among them, p-toluenesulfonic acid is preferred. The acid is preferably used in an amount of 0.01 to 50 equivalent (molar ratio) on the basis of the compound (II). The temperature for the acid treatment is preferably 80 to 160°C. Upon the acid treatment, water may be added, and the amount of water which may be used is preferably 0.1 to 100% by weight on the basis of the compound (II). Moreover, when the addition of water is executed, the temperature in the acid treatment is preferably 20 to 80°C. Further, a photo acid generating agent may be used instead of the acid, and thus the group derived from the compound (I) in the compound (II) may be desorbed from the compound (II) by the acid generated upon irradiation of the light [In instances where a photo acid generating agent is used, the photo acid generating agent can be used similarly to the case in which the compound (II) is employed for use in a chemical amplification type resist composition as described herein below].

Additionally, a mode in which a group derived from the compound (I) is introduced into all of the multiple hydroxyl groups as described above, and a part thereof is subjected to desorption is also included in the concept of the process of the protection of the present invention.

As described hitherto, since introduction of a group derived from the compound (I) to a compound having a hydroxyl group, and desorption from the compound (II) can be readily carried out, the compound (II) can be used as a constitutive component of a chemical amplification type resist composition or the like.

(3) Regarding Chemical Amplification Type Resist Composition of the Present Invention:

Next, the chemical amplification type resist composition of the present invention is explained. The chemical amplification type resist composition of the present invention contains the compound (II) and a photo acid generating agent, however, the order of addition, method for mixing and the like of the compound (II) and the photo acid generating agent upon preparing the composition are not particularly limited.

When the compound (II) is used in a chemical amplification type resist composition, the compound (II) is preferably a polymer having a group represented by the general formula (II) (hereinafter, may be referred to as base polymer) and is more preferably a vinyl polymer having a group represented by the general formula (II). Among them, a vinyl polymer having a structural unit represented by the general formula (III) [hereinafter, may be referred to as polymer (III)] is more preferred, and still more preferred is a vinyl copolymer having a structural unit represented by the general formula (III). In the

polymer (III), R<sup>4</sup> is preferably a hydrogen atom or methyl. Weight average molecular weight of the base polymer is preferably 1000 to 100000, and more preferably 1000 to 50000. The base polymer can be produced through for example, polymerizing a corresponding vinyl monomer by any of known methods (Japanese Published Unexamined Patent Application No. 59324/97 and 62190/95 and the like), or the modified method thereof.

The chemical amplification type resist composition of the present invention is preferably coated on a wafer after dissolving or dispersing in an organic solvent (a hydrocarbons solvent such as hexane, toluene or xylene; an ethers solvent such as dioxane or tetrahydrofuran; a ketones solvent such as acetone, methylethylketone or methylisobutylketone; an acetic acid ester such as ethyl acetate or propylene glycol monomethyl ether acetate; and the like). In this instance, the organic solvent is preferably used in an amount of 0.5 to 100 times by weight on the basis of the compound (II).

Thereafter, a heating step (prebaking step) is conducted in order to evaporate the organic solvent on this wafer. The heating temperature in the prebaking step is preferably 80 to 130°C. The compound (II) is excellent in heat resistance, and thus is hardly decomposed at the heating temperature as described above. On the wafer after evaporating the organic solvent is irradiated an excimer laser (for example, KrF excimer laser) from an exposing apparatus. An acid is generated at the irradiated part by decomposition of the photo acid generating agent. Accordingly, a hydroxyl group is reproduced at the irradiated part. Furthermore, the compound with a hydroxyl group reproduced is washed away by an alkaline solution upon development to give a positive type resist.

Examples of the photo acid generating agent which may be used include onium salt compounds, sulfone compounds, sulfonic acid ester compounds, diazosulfone compounds, disulfonylmethane compounds, sulfoneimide compounds, nitrobenzyl compounds, naphthoquinone diazide compound and the like.

Examples of the onium salt compound include,

|  |   |
|--|---|
| bis(4-tert-butylphenyl)iodonium  | trifluoromethanesulfonate,              |
| bis(4-tert-butylphenyl)iodonium  | nonafluorobutanesulfonate,              |
| bis(4-tertbutylphenyl)iodonium-2-trifluoromethyl                           | benzenesulfonate,                       |
| bis(4-tert-butylphenyl)iodonium-10-camphorsulfonate,                       |   |
| bis(4-tert-butylphenyl)iodonium-p-toluenesulfonate,                        | diphenyliodonium                        |
| trifluoromethanesulfonate, diphenyliodonium                                | nonafluorobutanesulfonate,              |
| diphenyliodonium-2-trifluoromethyl   | benzenesulfonate,                       |
| diphenyliodonium-10-camphorsulfonate, diphenyliodonium-p-toluenesulfonate, |   |
| triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,                              | triphenylsulfonium                      |
| nonafluorobutanesulfonate,   | triphenylsulfonium-2-trifluoromethyl    |
| benzenesulfonate,  | triphenylsulfonium-10-camphorsulfonate, |
| triphenylsulfonium-p-toluenesulfonate,                                     | 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium     |
| trifluoromethanesulfonate,   | 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium     |
| nonafluorobutanesulfonate,   |   |
| 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium-2-trifluoromethyl                      | benzenesulfonate,                       |
| 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium-10-camphorsulfonate,                   |   |
| 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium-p-toluenesulfonate,                    |   |
| 4-tert-butoxyphenyldiphenylsulfonium                                       | trifluoromethanesulfonate,              |
| 4-tert-butoxyphenyldiphenylsulfonium                                       | nonafluorobutanesulfonate,              |

4-tert-butoxyphenyldiphenylsulfonium-2-trifluoromethyl benzenesulfonate,  
4-tert-butoxyphenyldiphenylsulfonium-10-camphorsulfonate,  
4-tert-butoxyphenyldiphenylsulfonium-p-toluenesulfonate and the like.

Examples of the sulfone compound include  $\beta$ -ketosulfone,  $\beta$ -sulfonylsulfone and  $\alpha$ -diazo compounds thereof and the like.

Examples of the sulfonic acid ester compound include e.g., benzoin tosilate, pyrogallol tristrifluorosulfonate, pyrogallol methanesulfonic acid triester, nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracene-2-sulfonate,  $\alpha$ -methylolbenzoisocyanate,  $\alpha$ -methylolbenzoin octanesulfonate,  $\alpha$ -methylolbenzoin trifluoromethanesulfonate,  $\alpha$ -methylolbenzoin dodecylsulfonate and the like.

Examples of the sulfoneimide compound include,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)succinimide,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)phthalimide,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)diphenylmaleimide,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-dioxy-2,3-dicarboximid e,  
N-(trifluoromethylsulfonyloxy)naphthylimide,  
N-(camphorsulfonyloxy)succinimide, N-(camphorsulfonyloxy)phthalimide,  
N-(camphorsulfonyloxy)diphenylmaleimide,  
N-(camphorsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(camphorsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(camphorsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-dioxy-2,3-dicarboximide,  
N-(camphorsulfonyloxy)naphthylimide,  
N-(4-methylphenylsulfonyloxy)succinimide,

N-(4-methylphenylsulfonyloxy)phthalimide,  
N-(4-methylphenylsulfonyloxy)diphenylmaleimide,  
N-(4-methylphenylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(4-methylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(4-methylphenylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-dioxy-2,3-dicarboximide,  
N-(4-methylphenylsulfonyloxy)naphthylimide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)succinimide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)phthalimide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)diphenylmaleimide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-dioxy-2,3-dicarboximide,  
N-(2-trifluoromethylphenylsulfonyloxy)naphthylimide,  
N-(4-fluorophenylsulfonyloxy)succinimide,  
N-(4-fluorophenylsulfonyloxy)phthalimide,  
N-(4-fluorophenylsulfonyloxy)diphenylmaleimide,  
N-(4-fluorophenylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide,  
N-(4-fluorophenylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-dioxy-2,3-dicarboximide,  
N-(4-fluorophenylsulfonyloxy)naphthylimide and the like.

The amount of the photo acid generating agent to be included is preferably 0.01 to 50 parts by weight, more preferably 0.1 to 30 parts by weight, and still more preferably 0.5 to 25 parts by weight per 100 parts by weight of

the compound (II).

The chemical amplification type resist composition of the present invention is excellent in stability during the prebaking step and storage stability in a long period of time, and has satisfactory lithography characteristics.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

Conversion ratio of the material and selection ratio to the desired substance in Examples and Comparative Examples were obtained through the determination by a gas chromatographic analysis. In the determination, GC-14A manufactured by Shimadzu Corporation was used, with the column for use being INNOWAX (length: 30 m, diameter: 0.25 mm) manufactured by Hewlett-Packard Co. Injection temperature of the sample and the detector temperature were both 200°C, and the analysis was made by elevating the column temperature from 50°C to 200°C at 10°C/min. Determination after the gas chromatographic analysis was carried out by an absolute calibration method.

For the differential thermal scale analysis, TG/TDA6200 manufactured by Seiko Instruments, Inc., was used, and the measurement was carried out under a nitrogen atmosphere through elevating the temperature from 40°C to 400°C at 10°C/min.

Measurement of the acid value was performed according to JIS K0070.

In addition, number average molecular weight ( $M_n$ ) and molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ : weight average molecular weight/ number average molecular weight) of the polymer in the following Examples was measured by a gel permeation chromatography under following condition.

Column: TSKgel Super HM-M (2 columns) and HM-H (1 column) [all manufactured by Tosoh Corporation] were serially connected.

Column retention temperature: 40°C

Detector: RI

Developing solvent: tetrahydrofuran (flow rate: 0.5 ml/min)

Standard reference: polystyrene

#### Example 1: Synthesis of Monomer

Methacrylic acid in an amount of 45.7 g and 1-propoxy-2-methylpropene in an amount of 121.4 g were subjected to a reaction in the presence of 0.02 mol% p-toluenesulfonic acid monohydrate on the basis of methacrylic acid at room temperature for 1.5 hours. The conversion ratio of methacrylic acid 99% or greater, with the selection ratio to 1-propoxy-2-methylpropyl methacrylate being 99% or greater. After neutralizing the reaction mixture with 1% aqueous solution of sodium carbonate, 105 g of 1-propoxy-2-methylpropyl methacrylate was obtained through vacuum concentration of the organic layer yielded from the liquid separation.

#### Identification data

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (400 MHz)

Equipment for the measurement: JEOL, Ltd. GSX-400

Solvent for the measurement; chloroform-d

δ (ppm) 6.18 - 6.16 (m, 1H)

5.68 (d, J = 5.1 Hz, 1H)

5.61 - 5.58 (m, 1H)

3.62 (dt, J = 9.5, 6.6 Hz, 1H)

3.45 (dt, J = 9.5, 6.6 Hz, 1H)

1.98 - 1.95 (m, 4H)

1.63 - 1.53 (m, 2H)

0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

0.93 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

0.92 (t, J = 7.3 Hz, 3H)

#### Example 2: Synthesis of Monomer

Methacrylic acid in an amount of 1.7 g and 1-methoxy-2-methylpropene in an amount of 2.5 g were subjected to a reaction in the presence of 0.02 mol% p-toluenesulfonic acid monohydrate at room temperature for 2.5 hours. The conversion ratio of methacrylic acid was then 90% or greater, with the selection ratio to 1-methoxy-2-methylpropyl methacrylate being 99% or greater. After neutralizing the reaction mixture with 5% aqueous solution of sodium carbonate, 2.7 g of 1-methoxy-2-methylpropyl methacrylate was obtained through vacuum concentration of the organic layer yielded from the liquid separation.

#### Identification data

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (400 MHz)

Equipment for the measurement: JEOL, Ltd. GSX-400

Solvent for the measurement; chloroform-d

δ (ppm) 6.19 - 6.17 (m, 1H)

5.62 - 5.60 (m, 2H)

3.42 (s, 3H)

1.99 - 1.96 (m, 4H)

0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

0.95 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

Example 3: Synthesis of Monomer

Methacrylic acid in an amount of 48.2 g and 1-ethoxy-2-methylpropene in an amount of 80.0 g were subjected to a reaction in the presence of 0.02 mol% p-toluenesulfonic acid monohydrate at room temperature for 3 hours. The conversion ratio of methacrylic acid was 90% or greater, with the selection ratio to 1-ethoxy-2-methylpropyl methacrylate being 99% or greater. After neutralizing the reaction mixture with 5% aqueous solution of sodium carbonate, 83.6 g of 1-ethoxy-2-methylpropyl methacrylate was obtained through vacuum concentration of the organic layer yielded from the liquid separation.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (400 MHz)

Equipment for the measurement: JEOL, Ltd. GSX-400

Solvent for the measurement; chloroform-d

δ (ppm) 6.18 - 6.16 (m, 1H)

5.69 (d, J = 5.1 Hz, 1H)

5.61 - 5.59 (m, 1H)

3.73 (dq, J = 9.8, 7.1 Hz, 1H)

3.56 (dq, J = 9.8, 7.1 Hz, 1H)

2.00 - 1.92 (m, 4H)

1.20 (t, J = 7.1 Hz, 3H)

0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

0.94 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

Example 4: Synthesis of Monomer

Methacrylic acid in an amount of 53.2 g and 1-ethoxy-2-ethyl-1-butene in an amount of 159 g were subjected to a reaction in the presence of 0.02 mol% p-toluenesulfonic acid monohydrate at room temperature for 3.5 hours. The conversion ratio of methacrylic acid was 75%, with the selection ratio to 1-ethoxy-2-ethylbutyl methacrylate being 99% or greater. After neutralizing the reaction mixture with 5% aqueous solution of sodium carbonate, 100 g of 1-ethoxy-2-ethylbutyl methacrylate was obtained through vacuum concentration of the organic layer yielded from the liquid separation.

Identification data

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (400 MHz)

Equipment for the measurement: JEOL, Ltd. GSX-400

Solvent for the measurement; chloroform-d

$\delta$  (ppm) 6.17 - 6.16 (m, 1H)

5.90 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H)

5.59 - 5.60 (m, 1H)

3.75 - 3.68 (m, 1H)

3.60 - 3.52 (m, 1H)

1.98 - 1.96 (m, 3H)

1.62 - 1.30 (m, 5H)

1.21 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H)

0.92 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H)

0.91 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H)

Example 5: Synthesis of Polymer

1-Propoxy-2-methylpropyl methacrylate obtained in Example 1 was heated in an amount of 10.0 g in 23 g of chlorobenzene, in the presence of 3

mol% AIBN at 70°C for 5 hours. The reaction mixture was added dropwise into methanol to precipitate poly-(1-propoxy-2-methylpropyl methacrylate). The precipitates were separated by filtration, and thus 7.9 g of poly-(1-propoxy-2-methylpropyl methacrylate) was obtained by vacuum drying. As a result of differential thermal scale analysis conducted for this polymer, the temperature for initiation of decomposition was 153°C. In addition, this polymer had Mn of 9682, and Mw/Mn of 2.2.

#### Example 6: Synthesis of Polymer

1-Methoxy-2-methylpropyl methacrylate obtained in Example 2 was heated in an amount of 4.30 g in 11.5 g of chlorobenzene, in the presence of 6 mol% AIBN at 70 to 80°C for 7 hours. The reaction mixture was added dropwise into 120 g of methanol, and thus 1.63 g of poly-(1-methoxy-2-methylpropyl methacrylate) was obtained through separation of the precipitated solid. As a result of differential thermal scale analysis conducted for this polymer, the temperature for initiation of decomposition was 162°C. In addition, this polymer had Mn of 8830, and Mw/Mn of 2.1.

#### Example 7: Synthesis of Polymer

1-Ethoxy-2-methylpropyl methacrylate obtained in Example 3 was heated in an amount of 5.00 g in 13.2 g of chlorobenzene, in the presence of 6 mol% AIBN at 75°C for 5 hours. The reaction mixture was added dropwise into 300 g of methanol, and thus 3.80 g of poly-(1-ethoxy-2-methylpropyl methacrylate) was obtained through separation of the precipitated solid. As a result of differential thermal scale analysis conducted for this polymer, the temperature for initiation of decomposition was 157°C. In addition, this

polymer had Mn of 6533, and Mw/Mn of 1.9.

#### Example 8: Synthesis of Polymer

1-Ethoxy-2-ethylbutyl methacrylate obtained in Example 4 was heated in an amount of 5.00 g in 13.2 g of chlorobenzene, in the presence of 6 mol% AIBN at 75°C for 5 hours. The reaction mixture was added dropwise into 300 g of methanol, and 4.3 g of poly-(1-ethoxy-2-ethylbutyl methacrylate) was obtained through separation of the precipitated solid. As a result of differential thermal scale analysis conducted for this polymer, the temperature for initiation of decomposition was 148°C. In addition, this polymer had Mn of 6239, and Mw/Mn of 2.3.

#### Comparative Example 1: Synthesis of Monomer

To a mixture of 1.00 g of methacrylic acid and 0.836 g of ethyl vinyl ether was added 2 mg of p-toluenesulfonic acid monohydrate, and a reaction was allowed at room temperature for 1 hour. The conversion ratio of methacrylic acid was 82%, with the conversion ratio of ethyl vinyl ether of 94%. Accordingly, 1-ethoxyethyl methacrylate was obtained with the reaction yield of 80% and the selection ratio to ethyl vinyl ether of 85%, and a polymer of ethyl vinyl ether was produced.

#### Test Example 1: Storage Stability of Monomer

1-Propoxy-2-methylpropyl methacrylate obtained in Example 1 in an amount of 10 g and 1-ethoxyethyl methacrylate obtained in Comparative Example 1 in an amount of 10 g were packed in a 20 ml glass vial, respectively. After sealing, the vials were stored in a thermoregulated bath at 40°C. Measurement of the acid value was performed before the test, and on 15 days and 30 days after the test. The results are shown in Table 1.

Table 1

|   | Acid value (mg KOH/g) |         |         |
|---|-----------------------|---------|---------|
|   | Before test           | 15 days | 30 days |
| Monomer produced in Example 1             | 0.050                 | 0.051   | 0.052   |
| Monomer produced in Comparative Example 1 | 0.110                 | 0.228   | 0.375   |

From Table 1, it was confirmed that the monomer produced in Example 1 was more excellent in storage stability in comparison with the monomer produced in Comparative Example 1.

Example 9

Poly-(1-Propoxy-2-methylpropyl methacrylate) obtained in Example 5 in an amount of 3.0 g and 15 mg of p-toluenesulfonic acid monohydrate were dissolved in 36.2 g of toluene. After stirring the mixture at room temperature for 10 minutes, toluene was distilled out under a reduced pressure of 0.92 kPa with heating at 50°C. Resulting concentrated residue was heated under a reduced pressure of 0.92 kPa at 100°C for 30 minutes and deprotection ratio was determined by measuring the acid value to give polymethacrylic acid with the deprotection ratio of 96%.

Example 10

Propylene glycol monomethyl ether acetate in an amount of 30 g was charged in a 100 ml four necked flask equipped with a thermometer, a dropping funnel and a tube for introducing nitrogen, and the temperature was elevated up to 80°C. When the temperature became stable, a mixture of 4.6 g of 1-propoxy-2-methylpropyl methacrylate obtained in Example 1, 18.2 g of methyl methacrylate and 0.4 g of 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile) was thereto

added dropwise over 2 hours under a nitrogen atmosphere. After completing the dropwise addition, the mixture was further subjected to aging at the same temperature for 3.5 hours, and cooled. Then, thus resulting polymer solution was added dropwise while stirring slowly in 1000 ml of hexane to effect purification by reprecipitation. Thus precipitated polymer was dissolved in acetone, and similar operation was repeated three times. The resultant polymer was dried overnight by vacuum drying to give a white solid polymer. Furthermore, 20 g of thus obtained solid polymer was dissolved in 80 g of propylene glycol monomethyl ether acetate, and thereto was blended 1% by weight of diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate (DPI-OTf) as a photo acid generating agent to give a propylene glycol monomethyl ether acetate solution of a chemical amplification type resist composition. Styrene equivalent number average molecular weight of the polymer in the chemical amplification type resist composition was 10200.

#### Test Example 2: Evaluation of Chemical Amplification Type Resist Composition

Evaluation on sensitivity was performed under the following condition using the chemical amplification type resist composition obtained in Example 10.

(Conditions for Exposure and Development)

Prebaking step: 120°C × 5 min.

Exposure: low-pressure mercury lamp (254 nm) manufactured by Toshiba Corporation

Amount of exposure: 8 mJ/cm<sup>2</sup>

Post exposure bake: 100°C × 2 min.

Developing fluid: 2.38% by weight aqueous tetramethylammonium hydroxide solution

When the resist pattern obtained under the conditions described above was observed with a scanning electron microscope, resolution of a 2  $\mu\text{m}$  line and space pattern was ascertained with the line width as defined.

**Example 11: Protection of Phenolic Hydroxyl Group**

In 5.00 g of toluene were dissolved 1.00 g of phenol, 2.12 g of 1-ethoxy-2-methylpropene and 27 mg of a p-toluenesulfonic acid pyridinium salt, and a reaction was allowed at room temperature for 15 hours. After distilling toluene out from the reaction mixture under a reduced pressure, the concentrated residue was purified on a silica gel chromatography to give 1.40 g of 1-ethoxy-2-methylpropoxybenzene.

Identification data

$^1\text{H-NMR}$  spectrum (400 MHz)

Equipment for the measurement: JEOL, Ltd. GSX-400

Solvent for the measurement; chloroform-d

$\delta$  (ppm) 7.30 - 7.22 (m, 2H)

7.08 - 6.95 (m, 3H)

4.99 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H)

3.75 - 3.67 (m, 1H)

3.54 - 3.47 (m, 1H)

2.35 - 2.07 (m, 1H)

1.17 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H)

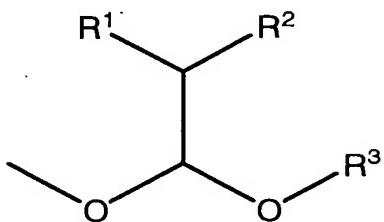
1.01 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H)

### Industrial Applicability

According to the present invention, a process for producing an ether compound, which is useful for chemical amplification type resist compositions, synthetic intermediates of pharmaceuticals, paints, or the like, with less side reaction and in a high yield; a protective agent of a hydroxyl group, which can give a compound with a hydroxyl group protected that is excellent in thermostability; or the like can be provided.

CLAIMS

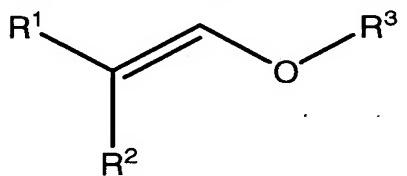
1. A process for producing an ether compound having a group represented by the general formula (II)



(II)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, and represent substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted aryl or substituted or unsubstituted aralkyl, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> form cycloalkyl together with an adjacent carbon atom,

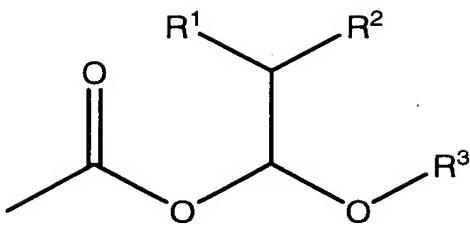
which comprises allowing a compound having a hydroxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

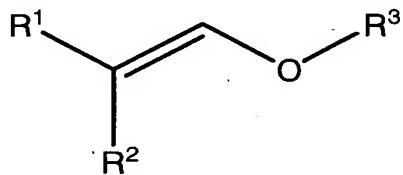
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

2. A process for producing an ether compound having a group represented by the general formula (IIa)



(IIa)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, which comprises allowing a compound having a carboxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)

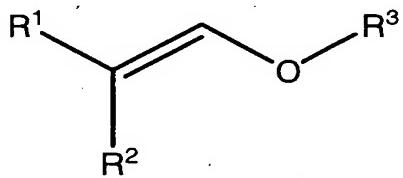


(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

3. The process for producing according to claim 1 or 2 wherein the reaction is conducted in the presence of an acid catalyst.

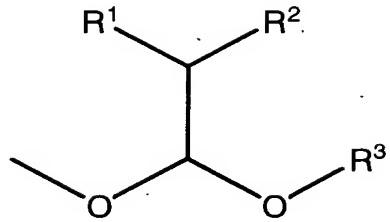
4. A process for protecting a hydroxyl group which comprises allowing a compound having a hydroxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, to lead to an ether compound having a group represented by the

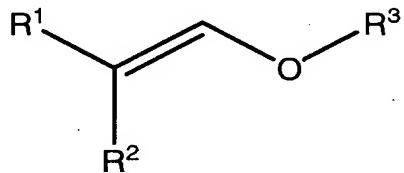
general formula (II)



(II)

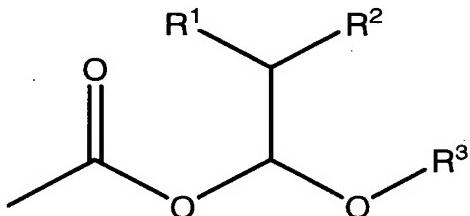
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances are as defined above, respectively.

5. A process for protecting a carboxyl group which comprises allowing a compound having a carboxyl group to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

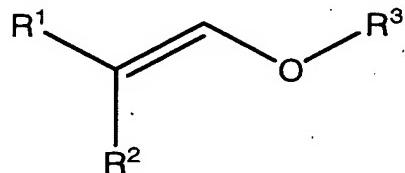
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, to lead to an ether compound having a group represented by the general formula (IIa)



(IIa)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

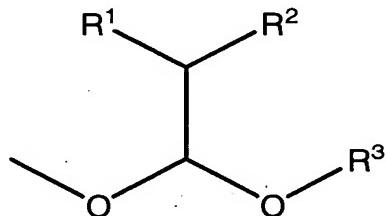
6. A protective agent of a hydroxyl group comprising an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively.

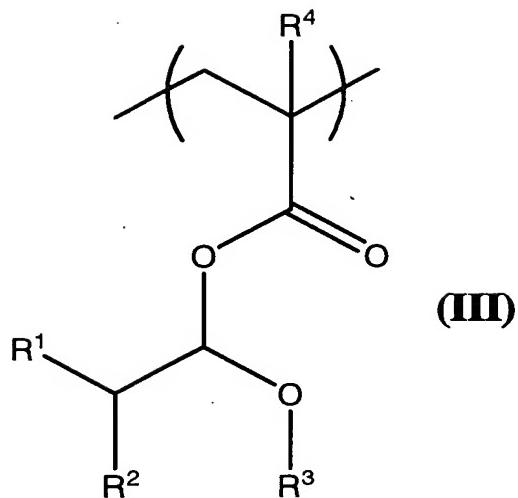
7. A chemical amplification type resist composition comprising an ether compound having a group represented by the general formula (II)



(II)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, and a photo acid generating agent.

8. The chemical amplification type resist composition according to claim 7 wherein the ether compound having a group represented by the general formula (II) is a vinyl polymer having a structural unit represented by the general formula (III)



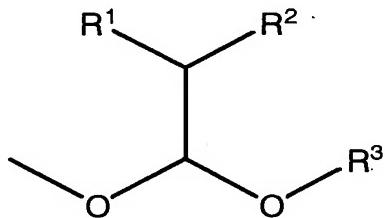
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above, respectively, and R<sup>4</sup> represents a hydrogen atom or lower alkyl.

9. The chemical amplification type resist composition according to claim 8 wherein number average molecular weight of the vinyl polymer having a structural unit represented by the general formula (III) is 1000 to 100000.

## ABSTRACT

The present invention provides the following process for producing and the like, which enables the production of an ether compound, which is useful for chemical amplification type resist compositions, synthetic intermediates of pharmaceuticals, paints, or the like, with less side reaction and in high yield.

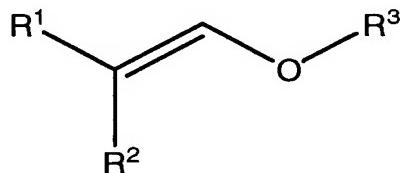
A process for producing an ether compound having a group represented by the general formula (II)



(II)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different, and represent substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted aryl or substituted or unsubstituted aralkyl, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> form cycloalkyl together with an adjacent carbon atom,

which comprises allowing a compound having a hydroxyl group (including a carboxyl group) to react with an alkenyl ether represented by the general formula (I)



(I)

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the same significances as defined above,

respectively.

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局

(43)国際公開日

2003年1月23日 (23.01.2003)

PCT

(10)国際公開番号

WO 03/006407 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 41/54, 43/303, 43/305,  
67/04, 69/54, C07B 51/00, G03F 7/039市市 大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日  
市研究所内 Mie (JP). 山岡 亜夫 (YAMAOKA,Tsuguo)  
[JP/JP]; 〒273-0035 千葉県 船橋市 本中山3丁目  
22-7 Chiba (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP02/07117

(22)国際出願日: 2002年7月12日 (12.07.2002)

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語: 日本語

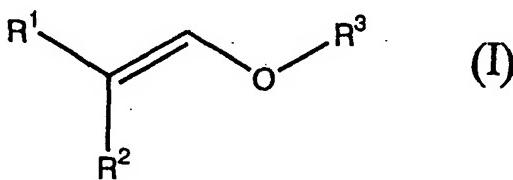
(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

(26)国際公開の言語: 日本語

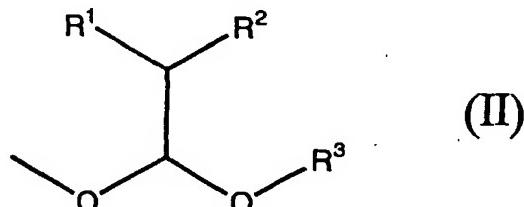
添付公開書類:  
— 国際調査報告書(30)優先権データ:  
特願2001-213246 2001年7月13日 (13.07.2001) JP2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイド」を参照。(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 協和  
油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒  
100-8185 東京都 千代田区 大手町一丁目6番1号  
Tokyo (JP).(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 清水 幾夫  
(SHIMIZU,Ikuo) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県 四日市市  
大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究  
所内 Mie (JP). 伊東 克浩 (ITO,Katsuhiro) [JP/JP]; 〒  
510-8502 三重県 四日市市 大協町二丁目3番地 協和  
油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 長田 和耕  
(OSADA,Kazuyasu) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県 四日

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING ETHER COMPOUND

(54)発明の名称: エーテル化合物の製造法



**(57) Abstract:** A process by which an ether compound useful in chemical amplification type resist compositions, as an intermediate for medicines, in coating materials, or in other applications can be produced in high yield while diminishing side reactions. The process, which is for producing an ether compound having a group represented by the general formula (II): (II) (wherein R¹, R², and R³ are the same or different and each represents (un)saturated alkyl, (un)saturated aryl, or (un)saturated aralkyl, provided that R¹ and R² may form a cycloalkyl in cooperation with the adjacent carbon atom), is characterized by reacting a compound having a hydroxy (or carboxy) group with an alkenyl ether represented by the general formula (I): (I) (wherein R¹, R², and R³ are the same as defined above).



WO 03/006407 A1

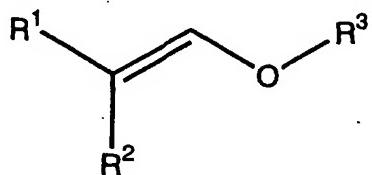
[統葉有]



## (57) 要約:

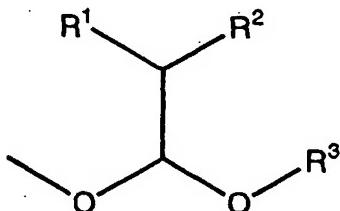
本発明は、化学增幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物を、副反応が少なく、高収率で製造することができる、以下の製造法等を提供する。

ヒドロキシル基（カルボキシル基を含む）を有する化合物を、一般式（I）



(I)

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が、隣接する炭素原子と一緒にになってシクロアルキルを形成する）で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式（II）



(II)

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である）で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

## 明細書

## エーテル化合物の製造法

技術分野

本発明は、化学增幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物の製造法、ヒドロキシル基の保護体を与えるヒドロキシル基の保護剤等に関する。

背景技術

アルキルビニルエーテル由来のヘミアセタールエステルおよびアセタールは、熱または酸触媒等による、アルキルビニルエーテルに由来する基の脱離が容易であるため、化学增幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用である。例えば、化学增幅型レジスト組成物中に、アルキルビニルエーテル由来のヘミアセタールエステルおよびアセタールを使用することが知られている（特開2000-298344号公報等）。アルキルビニルエーテル由来のヘミアセタールエステルおよびアセタールは、通常、アルキルビニルエーテルとカルボキシル基を有する化合物等を酸触媒等の存在下、反応させることにより製造されるが、例えば、エチルビニルエーテル等とカルボキシル基を有する化合物等を反応させた場合、エチルビニルエーテル等の重合物等の副生成物が生成するという問題点があった。また、エチルビニルエーテルを用いてヘミアセタールエステル化されたカルボキシル基を含有する重合体を化学增幅型レジスト組成物に使用した場合、該重合体をシリコンウェハー上でスピンドルコートする際の有機用溶剤を除去する目的で実施するブリペーク工程や長期保存におけるヘミアセタールエステルの安定性が悪く、該重合体も、実用上、満足されるものではなかった。

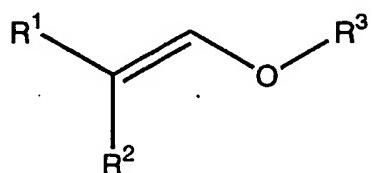
また、日本接着学会誌、34巻、246頁（1998年）では、直鎖状のアルキルビニルエーテルとカルボキシル基を有する化合物の反応を種々の酸の存在下に行う、ヘミアセタールエステルの合成検討を行っているが、リン酸以外の酸（塩酸、硫酸、硝酸）存在下では、収率が低く、また、副生成物であるアルキルビニルエーテル由来の重合物が多く生成するという結果が得られている。

## 発明の開示

本発明の目的は、化学增幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物を、副反応が少なく、高収率で製造する製造法、熱安定性に優れるヒドロキシル基の保護体を与えるヒドロキシル基の保護剤等を提供することにある。

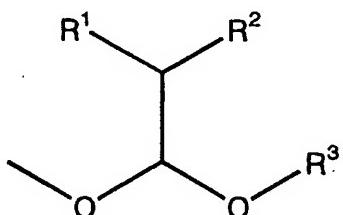
本発明は、以下の [1] ~ [9] を提供する。

[1] ヒドロキシル基（カルボキシル基を含む。以下についても同様である）を有する化合物を、一般式(I)



1

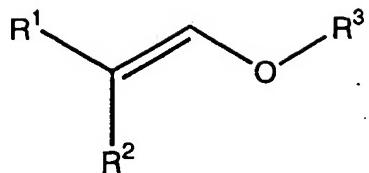
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が、隣接する炭素原子と一緒にになってシクロアルキルを形成する)で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式(III)



(II)

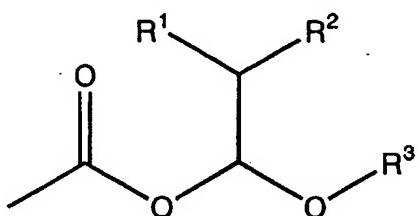
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

[2] カルボキシル基を有する化合物を、一般式（I）



(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式 (IIa)

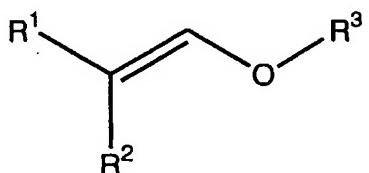


(IIa)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

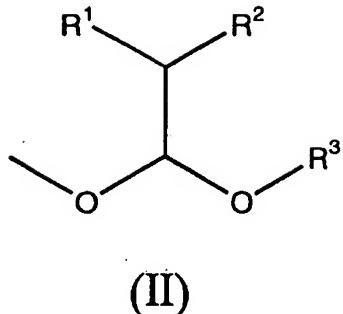
[3] 酸触媒の存在下、反応を行う前記 [1] または [2] 記載の製造法。

[4] ヒドロキシル基を有する化合物を一般式 (I)



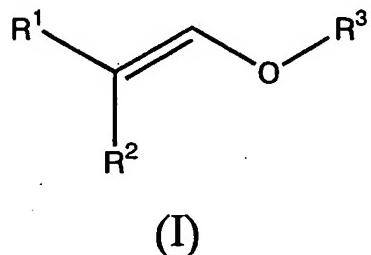
(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させて一般式 (II)

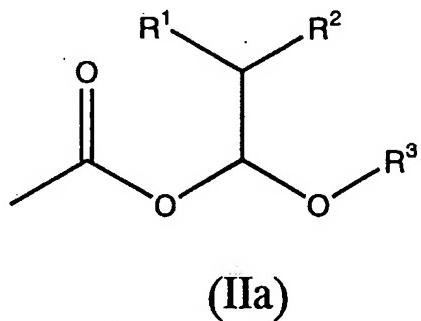


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該ヒドロキシル基の保護方法。

[5] カルボキシル基を有する化合物を一般式(I)

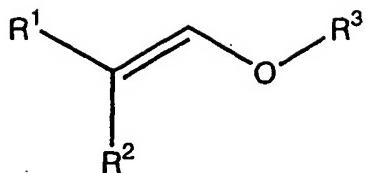


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させて一般式(I I a)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該カルボキシル基の保護方法。

[6] 一般式(I)

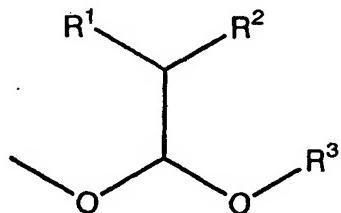


(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルを含有するヒドロキシル基の保護剤。

以下、一般式(I)で表されるアルケニルエーテルを化合物(I)と表現することもある。また、一般式(II)で表される基を有する化合物を化合物(II)と表現することもある。

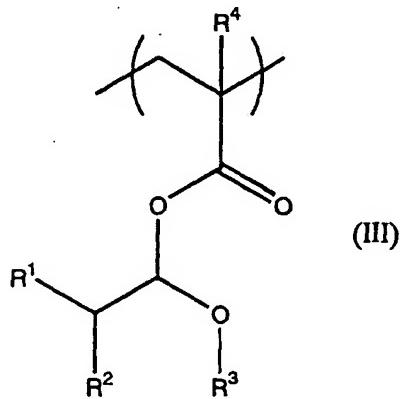
[7] 一般式(II)



(II)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物と光酸発生剤を含有する化学增幅型レジスト組成物。

[8] 一般式(III)で表される基を有するエーテル化合物が、一般式(III)



(III)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義であり、R<sup>4</sup>は、水素原子ま

たは低級アルキルを表す)で表される構造単位を有するビニル系重合体である前記〔7〕記載の化学增幅型レジスト組成物。

〔9〕一般式(I I I)で表される構造単位を有するビニル系重合体の数平均分子量が1000~10000である前記〔8〕記載の化学增幅型レジスト組成物。

以下、一般式(I)で表されるアルケニルエーテルを化合物(I)と、一般式(I I)で表される基を有するエーテル化合物を化合物(I I)と表現することもある。

一般式中の各基の定義において、アルキルは、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1~18のアルキルを表し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル等があげられるが、中でも、炭素数1~6のアルキルが好ましく、さらには炭素数1~3のアルキルがより好ましい。

低級アルキルは、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1~6のアルキルを表し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル等があげられる。

R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と一緒にになって形成するシクロアルキルとしては、例えば、炭素数3~8のシクロアルキルがあげられ、具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等があげられる。

アリールとしては、例えば、フェニル、ナフチル等があげられる。

アラルキルとしては、例えば、炭素数7~15のアラルキルがあげられ、具体的には、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル等があげられる。

アルキルの置換基としては、例えば、アルコキシ、アルカノイル、シアノ、ニトロ、ハロゲン、アルコキシカルボニル等があげられる。

アルコキシおよびアルコキシカルボニルのアルキル部分としては、前記アルキルで例示したものと同様のものがあげられる。

アルカノイルとしては、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1～7のアルカノイルがあげられ、具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ビバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル等があげられる。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。

アリールおよびアラルキルの置換基としては、例えば、アルキル、アルコキシ、アルカノイル、シアノ、ニトロ、ハロゲン、アルコキシカルボニル等があげられる。ここで、アルキル、アルコキシ、アルカノイル、ハロゲンおよびアルコキシカルボニルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

#### (1) 化合物(I I)の製造法について:

本願において、ヒドロキシリル基を有する化合物としては、例えば、アルコール、フェノール類、カルボキシリル基を有する化合物等があげられ、中でも、カルボキシリル基を有する化合物が好ましい。

化合物(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>がともにアルキルであるのが好ましい。

化合物(I)の具体例としては、例えば、1-メトキシ-2-メチルプロパン、1-エトキシ-2-メチルプロパン、1-プロポキシ-2-メチルプロパン、1-イソプロポキシ-2-メチルプロパン、1-ブトキシ-2-メチルプロパン、1-イソブトキシ-2-ブロベン、1-(tert-ブトキシ)-2-メチルプロパン、1-ベンチルオキシ-2-メチルプロパン、1-イソベンチルオキシ-2-メチルプロパン、1-ネオベンチルオキシ-2-メチルプロパン、1-(tert-ベンチルオキシ)-2-メチルプロパン、1-ヘキシリオキシ-2-メチルプロパン、1-イソヘキシリオキシ-2-メチルプロパン、1-(2-エチルヘキシリ)-2-メチルプロパン、1-ヘプチルオキシ-2-メチルプロパン、1-オクチル

オキシ-2-メチルプロペン、1-ノニルオキシ-2-メチルプロベン、1-デカニルオキシ-2-メチルプロベン、1-ドデカニルオキシ-2-メチルプロベン、1-オクタデカニルオキシ-2-メチルプロベン、1-メトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-エトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ブロボキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソブロボキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ブトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソブトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-(tent-ブトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-ベンチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソベンチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ネオベンチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-(tent-ベンチルオキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-ヘキシルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソヘキシルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチル-1-ブテン、1-ヘプチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ノニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-デカニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ドデカニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-オクタデカニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-メトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-エトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ブロボキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソブロボキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ブトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(tent-ブトキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-ベンチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソベンチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ネオベンチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(tent-ベンチルオキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-ヘキシルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソヘキシルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(2-エチルヘキシル)-2-エチル-1-ブテン、1-ヘプチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-オクチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ノニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-デカニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ドデカニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-オクタデカニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(2-メトキシエトキシ)-2-メチルブ

ロペン、1-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロペニ、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-メチルプロペニ、1-(2-メトキシエトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-(2-エトキシエトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-(2-メトキシエトキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-(2-エトキシエトキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-エチル-1-ブテン等があげられるが、中でも1-プロポキシ-2-メチルプロペニが好ましく使用される。

化合物(I)としては、1種、または2種以上のものが用いられる。

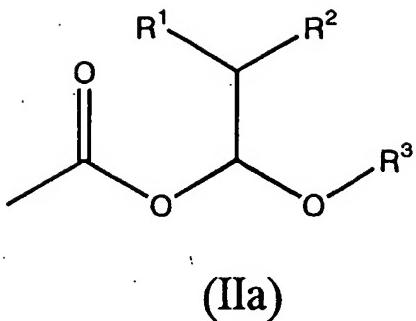
カルボキシル基を有する化合物としては、飽和または不飽和の化合物でもよく、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、プロピオール酸、酪酸、イソ酪酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクチル酸、ノナン酸、イソノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、安息香酸、桂皮酸、2-ナフトエ酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、アミニ油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸等のモノカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、デカメチレンジカルボキシル基を有する化合物、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸、乳酸、クエン酸、ヒドロキシビバリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸等のヒドロキカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和单量体、さらには前記多価カルボン酸を原料として用いたカルボキシル基含有ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂等高分子量化合物、および前記カルボキシル基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和单量体をその他の $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和单量体と共に重合させたカルボキシル基含有ビニル系共重合体等があげられ、カルボキシル基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和单量体またはカルボキシル基含有ビニル系共重合体が好ましく使用される。

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロビルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、

ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、1, 3-ブロピレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-ブロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロバンジオール、ドテカジオール、ネオベンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコールがあげられる。

フェノール類としては、フェノール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ビロカテコール、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタン（ビスフェノールF）、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ノボラックフェノール、ノボラッククレゾール、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ヒドロキシスチレン等の低分子フェノール化合物、ならびにフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、およびヒドロキシスチレンをその他の共重合可能なビニル単量体と共に重合させた共重合物等があげられ、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、またはヒドロキシスチレンをその他の共重合可能なビニル単量体と共に重合させた共重合体が好ましく使用される。

本発明の製造法の中でも、カルボキシリル基を有する化合物を、一般式（I）で表されるアルケニルエーテルと反応させて、一般式（IIa）



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物(ヘミアセタールエステル)を製造する製造法が好ましい。

本発明の製造法において、ヒドロキシル基を有する化合物と化合物(I)の当量比(モル比)は、1:0.9~1:2であるのが好ましく、さらには1:0.9~1:1.5であるのが好ましく、さらには1:1~1:1.2であるのがより好ましい。反応温度は、0~150°Cであるのが好ましく、さらには0~100°Cであるのが好ましく、さらには0~50°Cであるのがより好ましい。

本発明の製造法においては、反応を促進する目的で酸触媒を使用するのが好ましい。酸触媒としては、特に限定はされず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸等があげられ、中でも、p-トルエンスルホン酸が好ましい。酸触媒としては、1種、または2種以上のものが用いられる。酸触媒の添加量は、特に限定されないが、原料となるヒドロキシル基を有する化合物に対して、0.0001~0.5当量(モル比)であるのが好ましく、0.0001~0.1当量(モル比)であるのがより好ましい。本発明の製造法においては、どのような酸触媒を使用しても、副反応が少なく、高収率で目的物を製造することができる。

また、必要に応じて、有機溶媒を使用してもよい。該有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒等があげられ、1種、または2種以上のものが用いられる。

化合物(I)に由来する基のヒドロキシル基を有する化合物への導入および化

合物（II）からの脱離は容易に行うことができ、化合物（I）は有機合成上のヒドロキシル基の保護剤として使用することも可能である。

(2) 化合物（II）から化合物（I）に由来する基を脱離させる工程について：化合物（II）における化合物（I）に由来する基は、加熱処理または酸による処理等により、化合物（II）から脱離する。加熱処理または酸による処理の際に、有機溶媒を使用してもよく、該有機溶媒としては前記と同様のものがあげられる。

化合物（I）に由来する基の脱離を加熱処理により行う場合は、160～200°Cで行うのが好ましい。

また、化合物（I）に由来する基の脱離を酸処理により行う場合、使用される酸としては、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸等があげられ、中でも、p-トルエンスルホン酸が好ましく、酸は、化合物（II）に対して、0.01～50当量（モル比）使用されるのが好ましい。酸処理の温度は80～160°Cであるのが好ましい。酸処理の際には、水を加えてもよく、水の使用量は、化合物（II）に対して、0.1～100重量%であるのが好ましい。また、水を加えた場合の酸処理の温度は、20～80°Cであるのが好ましい。また、酸の代わりに光酸発生剤を使用し、光の照射により発生した酸により、化合物（II）における化合物（I）に由来する基を化合物（II）から脱離させることもできる【光酸発生剤を使用する場合は、後述の化合物（II）を化学增幅型レジスト組成物の用途に使用する場合と同様にして、光酸発生剤を使用することができる】。また、複数のヒドロキシル基の全てに、前記のようにして化合物（I）に由来する基を導入し、その一部を脱離させる形態も本発明の保護方法の概念に含まれる。

以上のように、化合物（I）に由来する基のヒドロキシル基を有する化合物への導入および化合物（II）からの脱離を容易に行うことができるため、化合物（II）は、化学增幅型レジスト組成物等の構成成分として使用することができる。

(3) 本発明の化学增幅型レジスト組成物について：

次に、本発明の化学增幅型レジスト組成物について、説明する。本発明の化学

增幅型レジスト組成物は、化合物（II）と光酸発生剤を含有するが、該組成物を調製する際の化合物（II）と光酸発生剤の添加の順番、混合の方法等は、特に限定されるものではない。

化合物（II）を化学增幅型レジスト組成物に使用する場合、化合物（II）としては、一般式（II）で表される基を有する重合体（以下、ベースポリマーと表現することもある）が好ましく、さらには、一般式（II）で表される基を有するビニル系重合体が好ましく、中でも、一般式（III）で表される構造単位を有するビニル系重合体〔以下、重合体（III）と表現することもある〕がより好ましく、さらには、一般式（III）で表される構造単位を有するビニル系共重合体が好ましい。重合体（III）においては、R<sup>4</sup>が水素原子またはメチルであるものが好ましい。ベースポリマーの重量平均分子量は、1000～100000であるのが好ましく、1000～50000であるのがより好ましい。ベースポリマーは、例えば、対応するビニル系モノマーを公知の方法（特開平9-59324号公報、特開平7-62190号公報等）またはこれらの方法に準じて、重合させることにより、製造することができる。

本発明の化学增幅型レジスト組成物は、好ましくは、有機溶媒（ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル等）に溶解または分散させ、ウェハー上に塗布される。この際、有機溶媒は化合物（II）に対して、0.5～100倍量（重量）使用されるのが好ましい。

その後、通常、このウェハー上の有機溶媒を蒸発させるために、加熱工程（ブリペーク工程）が実施される。ブリペーク工程での加熱温度は、80～130℃であるのが好ましい。化合物（II）は、耐熱性に優れ、前記の加熱温度では、ほとんど分解しない。有機溶媒を蒸発させたウェハーには、露光装置からのエキシマーレーザー（例えば、KrFエキシマーレーザー）が照射され、照射された部分では、光酸発生剤の分解により酸が発生し、ヒドロキシル基が再生される。さ

らに、現像の際にアルカリ性溶液により、ヒドロキシル基が再生された化合物が洗い流され、ポジ型レジストが得られる。

光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジアゾスルホン化合物、ジスルホニルメタン化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物等を用いることができる。

オニウム塩化合物としては、例えば、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロオロメタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム-10-カンファースルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルジフェニルスルホニウム-2

—トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*tert*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム—10-カンファースルホネート、4-*tert*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート等があげられる。

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルボンやこれらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等があげられる。

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリリストリフルオロスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイソシアナート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインオクタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等があげられる。

スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-ジオキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-ジオキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニ

ルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-ジオキシー-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-ジオキシー-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド等があげられる。

光酸発生剤の配合量は、化合物(I I) 100重量部あたり0.01~50重量部であるのが好ましく、0.1~30重量部であるのがより好ましく、さらには0.5~25重量部であるのがより好ましい。

本発明の化学增幅型レジスト組成物は、プリベーク工程の際の安定性や長期の貯蔵安定性に優れ、良好なリソグラフィー特性を有している。

### 発明を実施するための最良の形態

実施例および比較例における原料の転化率および目的物への選択率は、ガスクロマトグラフィー分析による定量により求めた。該定量においては、島津製作所株式会社製GC-14Aを用い、カラムとしてはヒューレット・パッカード社製INNOWAX(長さ30m、径0.25mm)を用いた。試料のインジェクション温度および検出器温度はいずれも200°Cであり、カラム温度を50°Cから200°Cまで10°C/分で昇温することにより分析を行った。ガスクロマトグラフィー分析後の定量は、絶対検量法により行った。

示差熱天秤分析については、セイコー・インスツルメント株式会社製TG/TDA6200を用い、窒素雰囲気下で、40°Cから400°Cまで、10°C/分で昇温することにより測定を行った。

酸価測定は、JIS K 0070に準じて実施した。

また、以下の実施例におけるポリマーの数平均分子量( $M_n$ )および分子量分布( $M_w/M_n$ :重量平均分子量/数平均分子量)は、以下の条件によりゲルパーキエーションクロマトグラフィーにより、測定した。

カラム: TSKgel Super HM-M(2本)、HM-H(1本)【全て東ソー(株)製】を直列に接続した。

カラム保持温度: 40°C

検出器: RI

展開溶媒: テトラヒドロフラン(流速0.5ml/分)

標準物質: ポリスチレン

### 実施例1:モノマーの合成

メタクリル酸45.7gと1-プロポキシ-2-メチルプロベン121.4gを、メタクリル酸に対して0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、1.5時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、99%以上であり、メタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピルへの選択率は99%以上であった。反応液を1%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液によ

り得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル105gを取得した。

#### 同定データ

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.18-6.16 (m, 1H)

5.68 (d,  $J=5.1\text{Hz}$ , 1H)

5.61-5.58 (m, 1H)

3.62 (dt,  $J=9.5, 6.6\text{Hz}$ , 1H)

3.45 (dt,  $J=9.5, 6.6\text{Hz}$ , 1H)

1.98-1.95 (m, 4H)

1.63-1.53 (m, 2H)

0.97 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 3H)

0.93 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 3H)

0.92 (t,  $J=7.3\text{Hz}$ , 3H)

#### 実施例2：モノマーの合成

メタクリル酸1.7gと1-メトキシ-2-メチルプロペン2.5gを、0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、2.5時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、90%以上であり、メタクリル酸1-メトキシ-2-メチルプロピルへの選択率は99%以上であった。反応液を5%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液により得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-メトキシ-2-メチルプロピル2.7gを取得した。

#### 同定データ

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.19 - 6.17 (m, 1H)  
 5.62 - 5.60 (m, 2H)  
 3.42 (s, 3H)  
 1.99 - 1.96 (m, 4H)  
 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H)  
 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

### 実施例3：モノマーの合成

メタクリル酸48.2gと1-エトキシ-2-メチルプロペン80.0gを、0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、3時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、90%以上であり、メタクリル酸1-エトキシ-2-メチルプロピルへの選択率は99%以上であった。反応液を5%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液により得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-エトキシ-2-メチルプロピル83.6gを取得した。

### $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.18 - 6.16 (m, 1H)  
 5.69 (d, J = 5.1 Hz, 1H)  
 5.61 - 5.59 (m, 1H)  
 3.73 (dq, J = 9.8, 7.1 Hz, 1H)  
 3.56 (dq, J = 9.8, 7.1 Hz, 1H)  
 2.00 - 1.92 (m, 4H)  
 1.20 (t, J = 7.1 Hz, 3H)  
 0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3H)  
 0.94 (d, J = 6.8 Hz, 3H)

### 実施例4：モノマーの合成

メタクリル酸53.2gと1-エトキシ-2-エチル-1-ブテン159gを、

0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、3.5時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、75%であり、メタクリル酸1-エトキシ-2-エチルブチルへの選択率は99%以上であった。反応液を5%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液により得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-エトキシ-2-エチルブチル100gを取得した。

#### 同定データ

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.17-6.16 (m, 1H)

5.90 (d, J=4.4Hz, 1H)

5.59-5.60 (m, 1H)

3.75-3.68 (m, 1H)

3.60-3.52 (m, 1H)

1.98-1.96 (m, 3H)

1.62-1.30 (m, 5H)

1.21 (t, J=7.1Hz, 3H)

0.92 (t, J=7.5Hz, 3H)

0.91 (t, J=7.5Hz, 3H)

#### 実施例5：ポリマーの合成

実施例1で得られたメタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル10.0gを、クロロベンゼン23g中、3モル%のAIBN存在下、70°Cで5時間加熱した。反応液をメタノールへ滴下し、ポリメタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピルを沈殿させ、ろ過により沈殿物を分離し、減圧乾燥させることにより、ポリメタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル7.9gを得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は153°Cであった。また、このポリマーは、M<sub>n</sub>=9682、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.2であった。

### 実施例 6 : ポリマーの合成

実施例 2 で得られたメタクリル酸 1-メトキシ-2-メチルプロピル 4.30 g をクロロベンゼン 11.5 g 中、6 モル% の AIBN 存在下、70~80°C で 7 時間加熱した。反応液をメタノール 120 g へ滴下し、析出した固体を分離することにより、ポリメタクリル酸 1-メトキシ-2-メチルプロピル 1.63 g を得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は、162°C であった。また、このポリマーは、 $M_n = 8830$ 、 $M_w/M_n = 2.1$  であった。

### 実施例 7 : ポリマーの合成

実施例 3 で得られたメタクリル酸 1-エトキシ-2-メチルプロピル 5.00 g をクロロベンゼン 13.2 g 中、6 モル% の AIBN 存在下、75°C で 5 時間加熱した。反応液をメタノール 300 g へ滴下し、析出した固体を分離することにより、ポリメタクリル酸 1-エトキシ-2-メチルプロピル 3.80 g を得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は、157°C であった。また、このポリマーは、 $M_n = 6533$ 、 $M_w/M_n = 1.9$  であった。

### 実施例 8 : ポリマーの合成

実施例 4 で得られたメタクリル酸 1-エトキシ-2-エチルブチル 5.00 g をクロロベンゼン 13.2 g 中、6 モル% の AIBN 存在下、75°C で 5 時間加熱した。反応液をメタノール 300 g へ滴下し、析出した固体を分離することにより、ポリメタクリル酸 1-エトキシ-2-エチルブチル 4.3 g を得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は、148°C であった。また、このポリマーは、 $M_n = 6239$ 、 $M_w/M_n = 2.3$  であった。

### 比較例 1 : モノマーの合成

メタクリル酸 1.00 g とエチルビニルエーテル 0.836 g の混合物に、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 2 mg を添加し、室温で 1 時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は 82%、エチルビニルエーテルの転化率は 94% であり、1-エトキシエチルメタクリレートが反応収率 80%、エチルビニルエ

一テルに対する選択率 85 %で得られ、エチルビニルエーテルの重合物が確認された。

#### 試験例 1：モノマーの貯蔵安定性

実施例 1 で得られたメタクリル酸 1-プロポキシ-2-メチルプロピル 10 g および比較例 1 で得られたメタクリル酸 1-エトキシエチル 10 g をそれぞれ 20 ml のガラス製バイアルに充填し、密封した後、40°C の恒温槽にて保管し、試験前、15 日後、30 日後の酸価測定を実施した。結果を表-1 に示す。

表-1

|                  | 酸価 (mgKOH/g) |       |       |
|------------------|--------------|-------|-------|
|                  | 試験前          | 15 日後 | 30 日後 |
| 実施例 1 で製造されたモノマー | 0.050        | 0.051 | 0.052 |
| 比較例 1 で製造されたモノマー | 0.110        | 0.228 | 0.375 |

表-1 より、実施例 1 で製造されたモノマーは、比較例 1 で製造されたモノマーと比較して、貯蔵安定性に優れていることが確認された。

#### 実施例 9

実施例 5 で得られたポリメタクリル酸 1-プロポキシ-2-メチルプロピル 3.0 g、および p-トルエンスルホン酸一水和物 15 mg をトルエン 36.2 g に溶解し、室温で 10 分間攪拌後、0.92 kPa の減圧下、50°C 加熱下でトルエンを留去した。得られた濃縮残さを、0.92 kPa の減圧下、100°C で 30 分間加熱した後、酸価測定により脱保護率を定量したところ、脱保護率 96 % でポリメタクリル酸が得られた。

#### 実施例 10

温度計、滴下ロートおよび窒素導入管のついた 100 ml の四ツ口フラスコに 30 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを仕込み、80°C まで昇温した。温度が安定したところで窒素雰囲気下、実施例 1 で得られたメタ

クリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル4.6g、メタクリル酸メチル18.2g、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.4gの混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で3.5時間熟成し、冷却した。次いで、1000mlのヘキサン中に得られたポリマー溶液をゆっくりと攪拌しながら滴下し、再沈精製を実施した。析出したポリマーをアセトンに溶解させ、同様の操作を3回繰返した。得られたポリマーを減圧乾燥にて1晩乾燥させ、白色固体のポリマーを得た。さらに得られた固体ポリマー20gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート80gに溶かし、光酸発生剤としてジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート(DPI-OTf)1重量%を配合して、化学增幅型レジスト組成物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。化学增幅型レジスト組成物中のポリマーのスチレン換算数平均分子量は10200であった。

#### 試験例2：化学增幅型レジスト組成物の評価

実施例10で得られた化学增幅型レジスト組成物を用いて、以下の条件にて感度評価を実施した。

(露光および現像条件)

プリベーク工程 : 120°C × 5分

露光 : 東芝(株)製低圧水銀灯(254nm)

露光量 : 8mJ/cm<sup>2</sup>

ポストエクスピュアーベーク: 100°C × 2分

現像液 : 2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

上記の条件で得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、2μmのライン・アンド・スペースパターンが規定の線幅通りに解像されていることを確認した。

#### 実施例11：フェノール性水酸基の保護

フェノール1.00g、1-エトキシ-2-メチルプロパン2.12gおよびp-トルエンスルホン酸ビリジニウム塩27mgをトルエン5.00gに溶解し、室温で15時間反応させた。反応液からトルエンを、減圧下、留去した後、

濃縮残さをシリカゲルクロマトグラフィー精製することにより、1-エトキシ-2-メチルプロポキシベンゼン 1. 40 g を取得した。

同定データ

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (400 MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 7.30-7.22 (m, 2H)

7.08-6.95 (m, 3H)

4.99 (d, J=6.1 Hz, 1H)

3.75-3.67 (m, 1H)

3.54-3.47 (m, 1H)

2.35-2.07 (m, 1H)

1.17 (t, J=7.1 Hz, 3H)

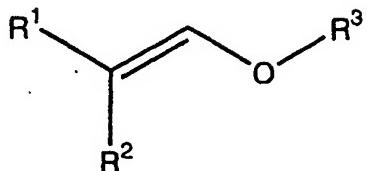
1.01 (d, J=6.8 Hz, 6H)

産業上の利用可能性

本発明により、化学增幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物を、副反応が少なく、高収率で製造する製造法、熱安定性に優れるヒドロキシル基の保護体を与えるヒドロキシル基の保護剤等を提供することができる。

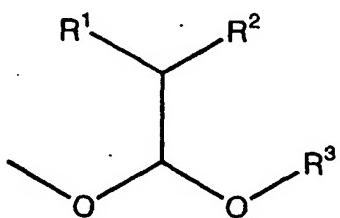
## 請求の範囲

## 1. ヒドロキシル基を有する化合物を、一般式 (I)



(I)

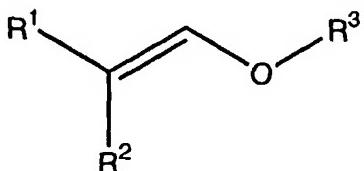
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が、隣接する炭素原子と一緒にになってシクロアルキルを形成する)で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式 (II)



(II)

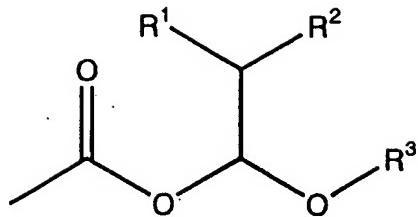
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

## 2. カルボキシル基を有する化合物を、一般式 (I)



(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式 (IIa)

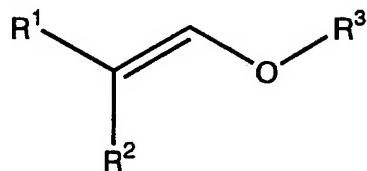


(IIa)

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

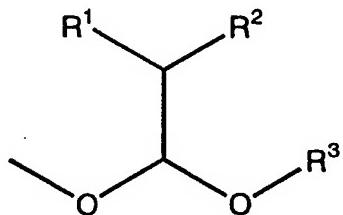
3. 酸触媒の存在下、反応を行う請求の範囲1または2記載の製造法。

4. ヒドロキシル基を有する化合物を一般式(I)



(I)

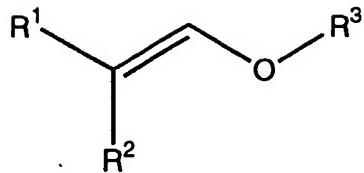
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させて一般式(II)



(II)

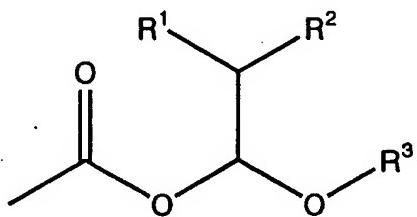
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該ヒドロキシル基の保護方法。

5. カルボキシル基を有する化合物を一般式(I)



(I)

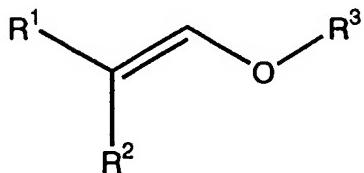
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させて一般式 (IIa)



(IIa)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該カルボキシル基の保護方法。

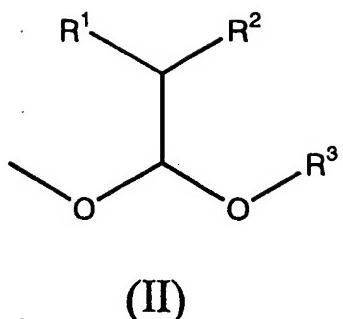
#### 6. 一般式 (I)



(I)

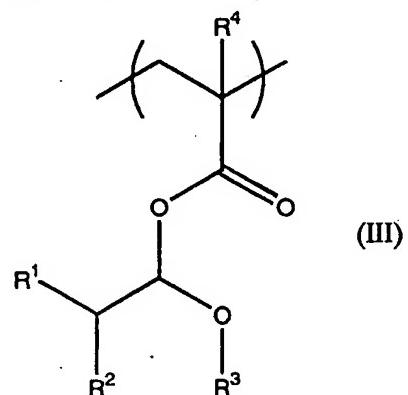
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルを含有するヒドロキシル基の保護剤。

#### 7. 一般式 (II)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物と光酸発生剤を含有する化学增幅型レジスト組成物。

8. 一般式(II)で表される基を有するエーテル化合物が、一般式(III)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義であり、R<sup>4</sup>は水素原子または低級アルキルを表す)で表される構造単位を有するビニル系重合体である請求の範囲7記載の化学增幅型レジスト組成物。

9. 一般式(III)で表される構造単位を有するビニル系重合体の数平均分子量が1000～100000である請求の範囲8記載の化学增幅型レジスト組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07117

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C07C41/54, 43/303, 43/305, 67/04, 69/54, C07B51/00,  
G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C07C41/54, 43/303, 43/305, 67/04, 69/54, C07B51/00,  
G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2000-298344 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha),<br>24 October, 2000 (24.10.00),<br>(Family: none) | 1-9                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
09 September, 2002 (09.09.02)

Date of mailing of the international search report  
01 October, 2002 (01.10.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C07C41/54、43/303、43/305、67/04、69/54、  
C07B51/00、G03F7/039

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C07C41/54、43/303、43/305、67/04、69/54、  
C07B51/00、G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                     | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 2000-298344 A (太陽インキ製造株式会社、<br>日本油脂株式会社)<br>2000. 10. 24 (ファミリーなし) | 1-9              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

09.09.02

## 国際調査報告の発送日

01.10.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H 9357



電話番号 03-3581-1101 内線 3443